

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 24 844 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 24 844.2
㉔ Anmeldetag: 21. 8. 96
㉕ Offenlegungstag: 2. 1. 98

㉙ Int. Cl.⁸:
G 01 N 21/61
C 12 M 1/36
C 12 Q 3/00
C 02 F 3/00
// C12C 11/00

DE 196 24 844 A 1

㉚ Anmelder:
EUROFERM GmbH, 13355 Berlin, DE

㉛ Vertreter:
Dres. Fitzner, Münch & Jungblut, Rechts- und
Patentanwälte, Ratingen-Berlin, 40878 Ratingen

㉞ Zusatz zu: P 44 45 668.9

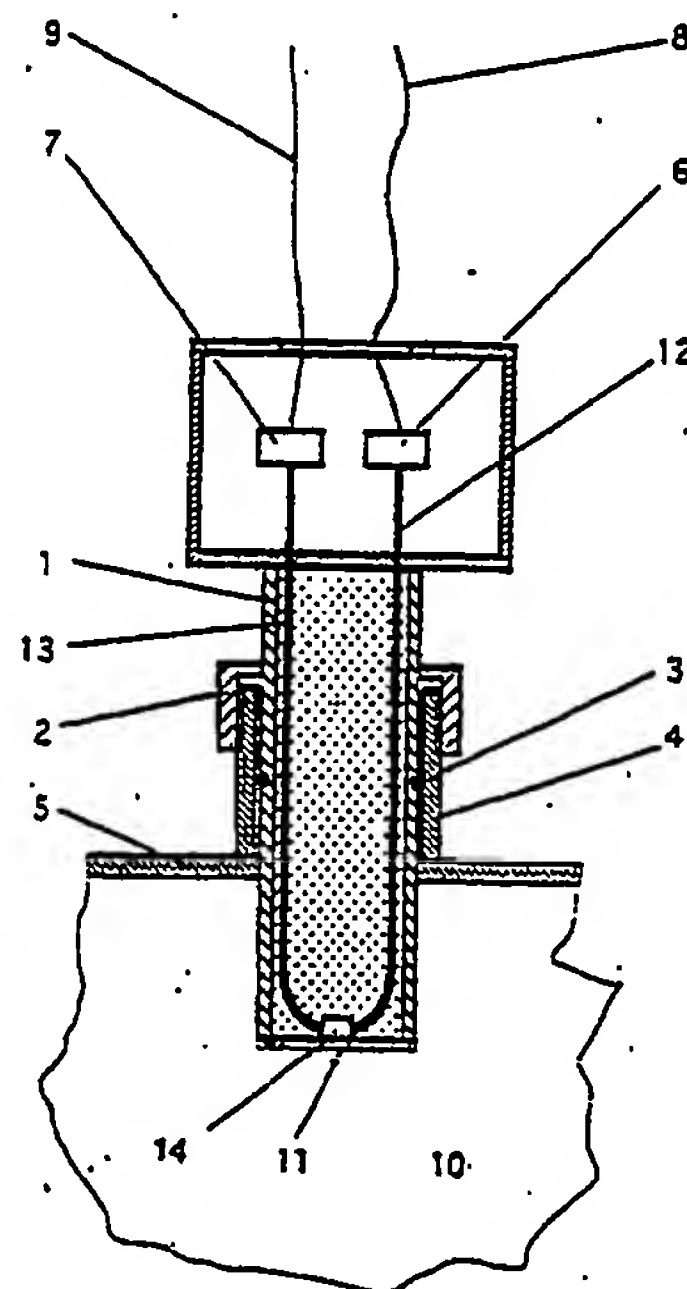
㉟ Erfinder:
Dieckmann, Michael, 10961 Berlin, DE; Buchholz,
Rainer, Prof., 14641 Nauen, DE

㊱ Entgegenhaltungen:
DE 33 44 019 A1
DE 92 00 389 U1
US 40 41 932
Fresenius J.Anal.Chem., 342, 1992, S. 42-48;
Fresenius J.Anal.Chem., 325, 1986, S. 387-392;
Fresenius J.Anal.Chem., 348, 1994, S. 556-559;
Z: Zeitschrift für Meteorologie, 27, 1977, S. 341-350;
The Chemical Engineer, 498, 1991, S. 18;
Vibrational Spectroscopy, 8, 1995, S. 103-108;
Rev.Sci.Instrum., 66, 1995, S. 2818-2820;
GBT Fachz.Lab., 1/92, S. 37 u. 38;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen

㉛ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen, wobei diese
a) einen Meßort (15), der teilweise mittels einer gaspermeablen Membrane (11), die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, abgetrennt ist,
b) eine Lichtemissionsquelle (6) zur Erzeugung eines mit der Flüssigkeit im Meßort (15) wechselwirkenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und
c) eine Meßanordnung (7) zur Bestimmung des den Meßort (15) verlassenden Lichtes,
enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß
d) der Meßort (15) in Kontakt zur Grenzfläche eines lichtleitenden Elementes (14) steht, und
e) das Licht derart durch dieses Element (14) geführt wird, daß es an der Grenzfläche zur abgeschwächten Totalreflexion kommt.



DE 196 24 844 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 061/270

13/25

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Vorrichtung zur Messung des Gaspartialdrucks in flüssigen Medien nach P 44 45 668.9.

Vor allem im Bereich der Fermentationstechnologie hat sich zunehmend die Notwendigkeit ergeben, die Messung von Gasen über die Bestimmung des Partialdruckes vorzunehmen. So sind für die Ermittlung des Sauerstoff- und des Kohlendioxid-Partialdruckes spezielle Sonden entwickelt worden. Ein weitverbreitetes Beispiel hierfür sind die sog. Severinghauselektroden. Diese Vorrichtungen arbeiten mit membranbedeckten Einstab-pH-Elektroden (DE-OS 25 08 637, Biotechnol. Bioeng. 22(1980), 2411—2416, Biotechnol. Bioeng. 23(1981), 461—466). Bei diesem System befindet sich zwischen der gaselektiven Membran und der pH-Elektrode eine Elektrolytlösung oder -paste. Das Meßprinzip beruht darauf, daß Kohlendioxid in wäßriger Lösung Kohlensäure bildet, die zu einem Bicarbonatanion und einem Proton dissoziiert. Dieser Vorgang bewirkt in der Elektrolytlösung eine pH-Werts-Änderung, die mittels der pH-Sonde gemessen wird. Der Nachteil dieses Meßprinzips ist die Tatsache, daß Kohlendioxid nicht direkt, sondern seine ionische Form gemessen wird. Da der Anteil der ionischen Form unter 0,1% liegt, ist diese Methode nicht ausreichend genau. Abgesehen davon stören andere flüchtige saure oder basische Gase die pH-Werts-Messung. Des weiteren ist ein sehr hoher Wartungsaufwand erforderlich.

Ferner sind aus dem Stand der Technik pCO_2 -Optoden bekannt. Auch hier handelt es sich um ein membranbedecktes Sensorsystem (SPIE Vol. 798 Fiber Optic Sensors II (1987) S. 249—252; Anal. Chim. Acta 160 (1984) S. 305—309; Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, Elsevier, S. 609—619, 1983, Talanta 35(1988)2 S. 109—112, Anal. Chem. 65 (1993) S. 331—337, Fresenius Z. Anal. Chem. 325(1986) S. 387—392). Bei den pH-Optoden werden pH-Indikatoren, die in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration ihre Absorptions- oder Fluoreszenzeigenschaften ändern, als Indikatorphase verwendet (Anal. Chem. 52 (1980) S. 864—869, DE-OS 33 43 636 und 3343637, US-Pat. Appl. 855384). Trennt man den Indikator mit einer gaspermeablen Membran von dem Meßgut ab, können nur Gase, beispielsweise Kohlendioxid, durch die Membran zur Indikatorphase dringen und dort eine pH-Werts-Änderung durch Hydrolyse verursachen. Solche Kohlendioxid-Optoden arbeiten analog zu den Severinghaus-Elektroden. Die Nachteile optischer pH- und damit pCO_2 -Messungen liegen in dem sehr eingeschränkten analytischen Meßbereich und der Ionenstärkeabhängigkeit. Einer breiten Anwendung der Optoden stehen daneben die bereits hinsichtlich der Severinghaus-Elektroden genannten Nachteile entgegen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2435493 ist ein Differenzdruckmeßgerät für die Bestimmung von Kohlensäure bekannt. Dieses Gerät kann jedoch nur in strömenden Medien eingesetzt werden. Daher eignet es sich insbesondere nicht für die Verwendung in herkömmlichen Rühr- oder Festbettreaktoren, wie sie insbesondere in der Fermentationsindustrie zum Einsatz kommen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2926138 ist eine Einrichtung zur kontinuierlichen Messung des Gehaltes an gelöstem Kohlendioxid in Flüssigkeiten bekannt. Das Meßprinzip beruht auf der Bestimmung der Leitfähigkeitsdifferenz. Das Gerät ist mit einer Membran ausgestattet, die auf einer Seite von der gelösten

Kohlendioxid enthaltenden Flüssigkeit, und auf der anderen Seite von einer neutralen oder basischen Meßflüssigkeit angeströmt wird. Je ein Leitfähigkeits-Meßwertaufnehmer ist im Leitungsweg der Meßflüssigkeit vor und nach der permeablen Membran angeordnet. Nachteil der Messung ist, daß sie nicht für eine sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ändernden Flüssigkeiten geeignet ist.

Aus der europäischen Patentanmeldung 0462755 ist es ferner bekannt, Gase, beispielsweise CO_2 durch Infrarot-Absorptionsmessung zu bestimmen. Hierbei wird der Infrarotlichtstrahl durch das zu messende Fluid geschickt. Der Lichtstrahl wird in zwei oder mehr Komponenten geteilt. Diese geteilten Lichtstrahlen werden so dann gemessen. Nachteil dieser Meßanordnung ist, daß sie nicht die Ermittlung von Partialdrücken erlaubt und empfindlich gegenüber streuenden Partikeln der Probenflüssigkeit ist.

Eine Aufteilung in zwei Strahlengängen ist bereits aus der GB 2194333 bekannt. Bei diesem Verfahren wird nur ein Lichtstrahl durch das Meßgut geleitet. Die restliche Strahlung wird als Referenzlicht genutzt, um ebenfalls die Genauigkeit zu erhöhen.

In einer weiteren Veröffentlichung ist ein sog. geschopptes Gasanalysegerät beschrieben, welches ebenfalls mit Lumineszenzdioden arbeitet (Laser und Optoelektronik 17 (1985)3, S. 308—310, Wiegleb, G.: Einsatz von LED-Strahlungsquellen in Analysengeräten).

Diesen Geräten und Verfahren ist gemeinsam, daß sie nur Konzentrationen bestimmen. Das Meßgut wird direkt in den Strahlengang gegeben und gemessen. Dies ist möglich für Gase und Flüssigkeiten ohne streuende Partikel mit medienkonstanter Zusammensetzung, in denen Störungen durch einen Blindwert erfaßt werden können. Mit den beschriebenen optischen Methoden lassen sich jedoch nicht Partialdrücke bestimmen. Ebenso wenig ist ein Einsatz für medienveränderliche Zusammensetzung und trübende Partikel enthaltende Flüssigkeiten möglich.

Bekannt und schon im Stand der Technik beschrieben ist das Analyseverfahren der Abgeschwächten Totalreflektion, kurz ATR (im Englischen "Attenuated Total Reflectance").

Die Messung macht sich das Phänomen der Bildung von evaneszenten Wellen oder Oberflächenwellen an der Grenzfläche zweier optisch unterschiedlich dichter Medien zunutze. In einem Medium mit hoher Brechzahl wird ein Lichtstrahl an der Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert, wenn der Winkel zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem Lot auf der Grenzfläche den Grenzwinkel der Totalreflektion übersteigt. Ein Teil der Lichtwellen dringt aber wenige Wellenlängen in das umgebende dünnere Medium ein und wird erst von dort in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Befinden sich im Bereich dieses kurzen Lichtwegs das Licht absorbierende Stoffe, wird der reflektierte Anteil des Lichtes geringer. Diese Abschwächung kann detektiert werden und mit der Menge des absorbierenden Stoffes korreliert werden.

Eine Vielzahl von Ausgestaltungen für die Nutzung dieses Lichtabsorptionsphänomens sind heute Stand der Technik. Die meisten ATR-Vorrichtungen enthalten Kristalle, meist trapezförmig geschnittene Prismen. In der Deutschen Offenlegungsschrift DE 42 27 813 werden für das ATR-Element einfachste geometrische Formen beschrieben. Es gelangen einfache handelsübliche plankonvexe Mikrolinsen aus Glas und Kunststoff, wel-

che die Form von Halbkugeln besitzen, zum Einsatz.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE 44 18 180 wird ein Cube Corner Reflektor in Form eines Tripelprismas eingesetzt. Vorteil dieser Anordnung ist ihre kompakte Konstruktion. Das ausgestrahlte Licht wird dadurch um 180° umgelenkt. Dadurch ist eine Anordnung in einem dünnen Stab möglich. Die Zuführung des einzustrahlenden Lichtes und die Abführung des Restlichtes wird konstruktiv durch den Einsatz von Lichtwellenleitern gelöst.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE 40 38 354 wird eine ATR-Sonde mit ganzlichem Verzicht auf Prismen, Linsen u.ä. Bauteilen beschrieben. Der Lichttransport erfolgt ebenfalls über Lichtleiter. Bei der Erfindung bestehen die zu- und abführenden Lichtleiter und der eigentliche ATR-Sensor aus einer gemeinsamen Lichtleitfaser. Im Bereich der zu untersuchenden Probe ist der Mantel des Lichtleiters entfernt. Der Lichtwellenleiter wird mechanisch gestützt und in einem Sondenkörper in einem Meßraum angeordnet, so daß dieser mit dem zu untersuchenden Medium in Kontakt steht.

Es ist ferner bekannt, die CO₂-Konzentration in Flüssigkeiten mittels abgeschwächter Totalreflektion zu bestimmen (The Chemical Engineer 498 (1991) S. 18). In einer Durchflußmeßzelle für fluide Stoffe, beispielsweise Bier, ist senkrecht zur Strömungsrichtung ein Saphir-ATR (Attenuated Total Reflectance)-Kristall angeordnet. Das Infrarotlicht, das an einer Seite dem Kristall zugeführt wird, durchläuft den Kristall und wird mehrmals total reflektiert. Bei jeder Reflektion gelangt die Strahlung mehrere µm in die Probenflüssigkeit und wird durch vorhandenes Kohlendioxid abgeschwächt. Die Restlichtmenge am anderen Ende des Kristalls wird gemessen. Nachteil dieser Methode ist, daß keine Partialdrücke gemessen werden können. Andererseits können bei sich verändernden Fluiden durch die Änderung der Reflektionseigenschaften Verfälschungen der Ergebnisse auftreten.

Allen beschriebenen Anordnungen ist gemeinsam, daß sie mit dem den zu bestimmenden Stoff enthaltenden Medium direkt in Kontakt stehen. Aufgrund dieser Anordnung können jedoch nur Konzentrationen bestimmt werden. Eine Bestimmung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen ist nicht möglich. Ebenso wenig ist ein Einsatz für Medien mit sich ändernder Zusammensetzung, insbesondere mit sich ändernden, die Messung störenden Partikelkonzentrationen möglich.

Die dieser Anmeldung zugrundeliegende Basisanmeldung P 44 45 668.9 hat sich die Aufgabe gestellt, eine Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen mittels optischer Methoden zur Verfügung zu stellen, die nicht mehr die geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen aufweist und die insbesondere die Gaspartialdruckmessung bei längerer Langzeitstabilität der Vorrichtung präzise und in Medien sich ändernder chemisch-physikalischer Zusammensetzung sowie in klaren, trüben und veränderlich trüben Medien zuläßt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Vorrichtung

a) aus einer Meßkammer, die mittels einer gaspermeablen Membrane, die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, von einem Probenraum, der die Flüssigkeit mit dem darin gelösten, zu bestimmenden Gas enthält, abgetrennt ist,

b) einer Lichtemissionsquelle zur Erzeugung eines durch die Meßkammer hindurchtretenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und

c) einer Meßanordnung zur Bestimmung des durch die Meßkammer verlassenden Lichtstrahls besteht.

Dabei sind Meßkammer, Lichtemissionsquelle und Meßanordnung in einer stabförmigen Sonde angeordnet. Sofern diese im Bereich der Biotechnologie, z. B. bei Fermentationen, Getränkeherstellungen oder Abwasserreinigungen zum Einsatz kommt, ist sie als sterilisierbare Vorrichtung ausgelegt. Da im Bereich der Fermentationstechnik vorwiegend mittels Dampf sterilisiert wird, sind die Sondenmaterialien auf diese Verhältnisse abzustimmen. Daher kommen die in diesem Bereich bewährten Membranmaterialien auch in erster Linie zum Einsatz. Hierzu zählt vor allem Polytetrafluorethylen (Silicon und andere fluorierte Polymere). Bewährt haben sich als gasselektive Membrane Löslichkeitsmembrane. Diese können bei Einsatz in den Probenraum ein Gleichgewicht zwischen der Probenflüssigkeit und dem inneren Gemisch einstellen.

Die Meßkammer ist vorzugsweise mit einem chemisch und biologisch inerten Fluid gefüllt. Dieses wird so ausgewählt, daß es das zu bestimmende Gas, das durch die Membran in die Meßkammer diffundiert, absorbiert. Für diesen Zweck sind in gleicher Weise geeignete Flüssigkeiten oder Gase einsetzbar. Die Art der genannten Fluide richtet sich nach den zu messenden Gasen.

Als Lichtemissionsquelle werden vorzugsweise Lumineszenzdioden eingesetzt. Der Einsatz dieser Vorrichtungen hat folgende Vorteile:

Die Emission ist relativ schmalbandig, d. h. der Einsatz von Interferenzfiltern ist nicht unbedingt erforderlich, um das entsprechende Gas selektiv zu bestimmen. Durch den relativ niedrigen Stromverbrauch ist es prinzipiell möglich, den Meßaufbau tragbar mit Akkubetrieb zu gestalten. Ein entscheidender Vorteil gegenüber den herkömmlichen Infrarotquellen ist die hohe Leistungskonstanz. Daher ist es u. U. möglich, ohne Vergleichsstrecke auszukommen oder Kompensationschaltungen ohne bewegte Teile aufzubauen. Solch ein System ist mechanisch wenig anfällig. Gleichzeitig garantiert die hohe Leistungskonstanz einen langen Betrieb ohne Nachkalibrierung. Die Lumineszenzdioden sind so klein dimensioniert, daß eine Einkopplung des Lichts in Lichtwellenleiter problemlos möglich ist. So können die sensitiven Teile extern positioniert werden und sind nicht den thermisch-mechanischen Belastungen einer Dampfsterilisation unterworfen.

In dem Verfahren nach der P 44 45 668.9 kann auch mit verschiedenen Wellenlängen, vorzugsweise zwei verschiedenen Wellenlängen, gearbeitet, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Verfahren zur Erhöhung der Meßgenauigkeit und Kompensation von Schwankungen in den elektronischen Bauteilen sind allgemein bekannt und veröffentlicht (Meas.Sci.Technol. 3(1992)2 191—195, Sean F. Johnston: Gas Monitors Employing Infrared LEDs).

Ferner kommen die zu den Lumineszenzdioden kompatiblen Detektoren zum Einsatz. Als solche eignen sich insbesondere Fotodioden, Fotowiderstände und Bleiselenidfotodetektoren (PbSe-Detektoren). Letztere arbeiten vorwiegend im infraroten Bereich und sind vor allem zur Bestimmung von Kohlendioxid geeignet.

Zur Leitung der Lichtwellen von der Lichtemissions-

quelle zur Meßkammer werden Lichtwellenleiter eingesetzt. Gleiches gilt für die Leitung des Lichtes von der Meßkammer zur Meßanordnung für die Bestimmung der nicht absorbierten Lichtanteile. Die Meßanordnung ist vorzugsweise mit einer speziellen Schaltung zur Auswertung, Speicherung und Anzeige der Signale verbunden. Aufgrund dessen eignet sich die Vorrichtung insbesondere für die Automatisierung von Anlagen.

Mittels einer integrierten Auswertungseinheit können automatisch sämtliche Daten erfaßt und einem Regelungsprozeß zugeführt werden.

Vorteilhaft ist auch die Möglichkeit einer druckfesten Ausgestaltung der Vorrichtung. Es ist lediglich notwendig, die Gehäusekonstruktion der Sonde entsprechend anzupassen. Auf diese Art kann die Vorrichtung bei Drücken von 200 bar eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Sonde bei Drücken bis zu 20 bar verwendet. Bei dem Einsatz für Fermentationsprozesse ist lediglich darauf zu achten, daß die Sonde den unter Sterilisationsbedingungen auftretenden erhöhten Drücken standzuhalten hat.

Weiterer Gegenstand der P 44 45 668.9 ist ein Verfahren zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen. Bei diesem Verfahren wird die beschriebene Vorrichtung in die in dem Probenraum vorhandene Flüssigkeit derart eingetaucht, daß die Membran vollständig mit Probenflüssigkeit benetzt ist. Infolgedessen kann nunmehr das zu bestimmende Gas selektiv durch die Membran in die Meßkammer diffundieren. Durch die Lichtemissionsquelle wird über Lichtwellenleiter ein Lichtstrahl durch die Meßkammer geleitet. Das dort dorthin diffundierende Gas absorbiert einen Teil der Strahlung. Der nicht absorbierte Teil des Lichtstrahls wird über einen Lichtwellenleiter der Meßanordnung für die Bestimmung des Gaspartialdruckes zugeleitet. Durch entsprechende Auswertungs-, Speicherungs- und Anzeigeeinrichtungen läßt sich anhand der Messung des nicht absorbierten Lichtstrahls der Gaspartialdruck bestimmen und auswerten.

Vorzugsweise wird eine durch Lumineszenzdioden erzeugte elektromagnetische Strahlung eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird der infrarote Bereich.

Die Vorrichtung und das Verfahren eignen sich insbesondere zum Einsatz der Messung des Kohlendioxidpartialdruckes. Kohlendioxid stellt einen beträchtlichen Produktionsfaktor in der Lebensmittelindustrie, insbesondere in der Getränkeindustrie dar. In den Getränken selbst ist Kohlendioxid für die Haltbarkeit und den erfrischenden Geschmack verantwortlich. Die meisten Bestimmungen erfolgen heute über gleichzeitige Druck- und Temperaturkontrolle.

Für eine optimale Prozeßführung biotechnischer Prozesse ist ebenfalls auch eine Kohlendioxidpartialdruckmessung erforderlich. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß die Versorgung der Mikroorganismen mit Gasen und deren inhibitorischen Eigenschaften eine Funktion der entsprechenden Partialdrücke und nicht der Konzentrationen sind. Trotz dieser Kenntnis wird der Kohlendioxidpartialdruck bis heute nicht hinreichend berücksichtigt. Eine befriedigende Lösung zu seiner Bestimmung ist noch nicht gefunden. Die Hauptprobleme bei der Wahl einer geeigneten Bestimmungsmethode sind fehlende apparative Möglichkeiten und die hohe chemische Stabilität des Kohlendioxids. Kohlendioxid stellt die höchste Oxidationsstufe von Kohlenstoff dar und ist bei Raumtemperatur daher sehr reaktionsträge. In gelöster Form bildet es im Gegensatz zu anderen heterogenen Gasen keine Wasserstoffbrück-

kenbindungen aus. Bei einer Dissoziationskonstante für Kohlensäure von $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ liegt nur ein sehr geringer Teil in Form gelöster Ionen vor. Eine Meßsonde, die auf der Bestimmung der ionischen Form beruht, ist deshalb schon mit einem Fehler behaftet. Für eine genaue Methode ist es daher erforderlich, direkt das gelöste Kohlendioxid zu bestimmen. Für eine Messung bei Raumtemperaturen steht die Absorptionsmessung von Kohlendioxid zur Verfügung. Die Absorptionsmessung im infraroten Bereich ist mit den vorhandenen Abgasanalysenapparaten Stand der Technik. Die Bestimmung aus der Abluft liefert jedoch Konzentrationen und keine Partialdrücke. Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes lassen sich Konzentrationen in Partialdrücke umrechnen und umgekehrt. Die Umrechnung von Konzentrationen in Partialdrücken gestaltet sich für Kohlendioxid im Gegensatz zu Sauerstoff schwieriger, da die Henry-Konstante durch den pH-Wert und Medienbestandteile beeinflusst wird. Fluktuationen des pH-Wertes führen zu zeitlichen Veränderungen der Kohlendioxidkonzentration in der Abluft. Besonders bei basischen Fermentationen und in großen Reaktoren führt die Kohlendioxidspeicherung der Medien zu zeitlichem Überspringen des Meßsignals bei Annäherung an ein neues Gleichgewicht. Solche Signale können als Änderung des Metabolismus fehlinterpretiert werden.

Durch den Einsatz der beschriebenen Vorrichtung nach der P 44 45 668.9 werden insbesondere die aufgezeigten Probleme der Kohlendioxidpartialdruckmessung gelöst. In diesem Falle wird die Meßkammer mit einem Trägerfluid für Kohlendioxid gefüllt. Dieses Fluid muß eine Löslichkeit für Kohlendioxid aufweisen. Weitere Bedingung ist, daß sie chemisch und biologisch inert ist. Für eine Dampfsterilisation ist weiterhin von Vorteil, wenn das Fluid einen höheren Siedepunkt als das Meßgut besitzt, um Druckschwankungen weitgehend zu vermeiden. Die Vorrichtung ist jedoch nicht auf eine bestimmte Trägerflüssigkeit festgelegt. Deren Zusammensetzung und chemische Natur richten sich vielmehr nach der Art des zu messenden Gases und den Einsatzbedingungen der Sonde.

Nachteilig bei einem System nach der P 44 45 668.9 ist die relativ hohe Ansprechzeit auf Änderungen des Partialdruckes im Probenraum, die wegen der erforderlichen Diffusion in die Meßkammer in der Größenordnung von Sekunden bis Minuten liegt. Ferner ist der Einsatz bei sehr hohen Partialdrücken problematisch, da in diesem Falle zuviel Licht absorbiert wird und das Meßsignal folglich zu schwach wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, eine Vorrichtung zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen mittels optischer Methoden zur Verfügung zu stellen, die nicht mehr die geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen aufweist und die insbesondere die Gaspartialdruckmessung bei längerer Langzeitstabilität der Vorrichtung präzise und in Medien sich ändernder chemisch-physikalischer Zusammensetzung sowie in klaren, trüben und veränderlich trüben Medien zuläßt. Im Vergleich zur P 44 45 668.9 soll die Vorrichtung erheblich kürzere Ansprechzeiten haben und insbesondere auch bei hohen Partialdrücken des Gases einsetzbar sein.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung gelöst, die

a) einen Meßort, der teilweise mittels einer gaspermeablen Membrane, die für das zu bestimmende

Gas permeabel ist, abgetrennt ist,

b) eine Lichtemissionsquelle zur Erzeugung eines mit der Flüssigkeit im Meßort wechselwirkenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und

c) eine Meßanordnung zur Bestimmung des den Meßort verlassenden Lichtes, enthält, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß

d) der Meßort (15) in Kontakt zur Grenzfläche eines lichtleitenden Elementes steht, und

e) das Licht derart durch dieses Element geführt wird, daß es an der Grenzfläche zur abgeschwächten Totalreflexion kommt.

Das die abgeschwächte Totalreflexion zeigende Element wird im folgenden als "ATR-Element" bezeichnet (für engl. "Attenuated Total Reflectance").

Erfindungsgemäß sind ATR-Element, Lichtemissionsquelle und Meßanordnung in einer stabförmigen Sonde angeordnet. Sofern diese im Bereich der Biotechnologie zum Einsatz kommt, ist sie als sterilisierbare Vorrichtung ausgelegt. Da im Bereich der Fermentationstechnik vorwiegend mittels Dampf sterilisiert wird, sind die Sondenmaterialien auf diese Verhältnisse abzustimmen.

Die Art der Lichtemissionsquelle, ihre Anordnung, ihr Einsatz, die Art der Detektoren, ihre Anordnung, ihr Einsatz, die Art der Lichtwellenleiter und die druckfeste Ausgestaltung entspricht wie oben beschrieben der P 44 45 668.9.

Das ATR-Element kann konstruktiv beliebig gewählt werden. Dies schließt den Einsatz von Prismen, Linsen oder Lichtwellenleitern ein. Für den Einsatz unter Dampfsterilisationsbedingungen müssen sie thermisch belastbar sein. Für den Bereich UV bis NIR steht hier insbesondere Quarzglas zur Verfügung, für längerwelliges Licht insbesondere Saphir. Wird ein Lichtwellenleiter benutzt, sind für den UV bis NIR-Bereich Quarzglasfasern, für den längerwelligen Bereich insbesondere Chalcogenid-, Fluorid- oder Silberhalogenidfasern geeignet.

Die Membran kann konstruktiv prinzipiell auf zwei verschiedene Arten zum ATR-Element angeordnet sein. Zeigt das Membranmaterial keine oder aber eine konstante Absorption für den Wellenlängenbereich, kann die Membran direkt auf die ATR-Einheit aufgebracht werden. Ist dies nicht der Fall kann ein Spalt in der Größenordnung weniger Wellenlängen des Lichtes zwischen der Membran und dem ATR-Element gelassen werden. Dieser Spalt wird dann erfindungsgemäß mit einem chemisch und biologischen inerten Fluid gefüllt. Dieses wird so ausgewählt, daß es das zu bestimmende Gas, das durch die Membran in den Spalt diffundiert, absorbiert. Für diesen Zweck sind in gleicher Weise geeignete Flüssigkeiten oder Gase einsetzbar. Die Art der genannten Fluide richtet sich nach den zu messenden Gasen.

Während sich im ersten Fall der Meßort also noch innerhalb der Membran befindet (auf der dem ATR-Element zugewandten Seite), gibt es im zweiten Fall einen eigenen fluidgefüllten Raum/Spalt, zwischen ATR-Element und der Membran. In jedem Fall kann in den Meßort aufgrund seiner geringen Dicke von nur wenigen Mikrometern (= Eindringtiefe des totalreflektierten Lichtes) und der unmittelbaren Nähe zur Membran innerhalb kürzester Zeit das zu bestimmende Gas aus der Probe hineindiffundieren. Partialdruckänderungen in der Probe werden daher mit einer äußerst kurzen An-

sprechzeit im Bereich von Millisekunden bis Sekunden registriert. Demgegenüber benötigt die Diffusion für eine Vorrichtung gemäß der P 44 45 668.9 eine Zeit im Bereich von Minuten.

Des weiteren ist die erfindungsgemäße Vorrichtung aufgrund des dünnen Meßortes besonders für die Messung hoher Partialdrucke geeignet, bei denen in herkömmlichen Systemen eine zu starke Absorption des Meßsignals stattfindet. Insbesondere durch die Anordnung eines das Gas absorbierenden Fluides zwischen ATR-Element und Membran können jedoch auch sehr geringe Partialdrucke gemessen werden, da sich das Gas in diesem Fluid anreichert.

Die Membran besteht aus dampfsterilisierbaren Materialien. Es kommen in erster Linie in diesem Bereich bewährte Membranmaterialien zum Einsatz. Hierzu zählen vor allem Silicon, Polytetrafluorethylen sowie andere fluorierte Polymere. Für das Aufbringen auf Fasern als ATR-Element müssen diese verflüssigbar sein oder sprayfähig, wie insbesondere Polytertrafluorethylen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen. Bei diesem Verfahren wird die erfindungsgemäße Vorrichtung in die in dem Probenraum vorhandene Flüssigkeit derart eingetaucht, daß die Membran vollständig mit Probenflüssigkeit benetzt ist. Infolgedessen kann nunmehr das zu bestimmende Gas für den Fall, daß die Membran direkt auf das ATR-Element aufgebracht wird, in die Membran, und für den Fall, daß zwischen ATR-Element und Membran ein Fluid enthaltender Spalt angeordnet ist, durch die Membran selektiv in den Spalt diffundieren. Das dorthin diffundierende Gas absorbiert einen Teil der Strahlung. Der nicht absorbierte Teil wird über einen Lichtwellenleiter der Meßanordnung für die Bestimmung des Gaspartialdruckes zugeleitet. Durch entsprechende Auswertungs-, Speicherung- und Anzeigeeinrichtungen läßt sich anhand der Messung des nicht absorbierten Lichtstrahls der Gaspartialdruck bestimmen und auswerten.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere zum Einsatz der Messung des Kohlendioxidpartialdruckes. Dabei werden insbesondere die oben geschilderten spezifischen Probleme der Kohlendioxidpartialdruckmessung gelöst. Je nach Meßbereich kann ein Spalt vorgesehen werden, der mit einem Trägerfluid gefüllt wird. Besondere Vorteile sind dabei die kurze Ansprechzeit sowie die Eignung zur Bestimmung hoher Partialdrucke.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Fig. 1 bis 4 näher beschrieben.

Fig. 1 zeigt die gesamte Sonde.

Fig. 2 zeigt die Sondenspitze mit Spalt

Fig. 3 zeigt die Sondenspitze mit Lichtwellenleiter als ATR-Element ohne Spalt

Fig. 1 zeigt die erfindungsgemäße Vorrichtung in Form einer Sonde 1. Der Sondenkörper ist im erfindungsgemäßen Beispiel aus rostfreiem Stahl hergestellt. Es ist jedoch möglich, eine Herstellung aus jedem anderen beliebigen Material vorzunehmen. In der Regel handelt es sich hierbei jedoch um korrosionsfreie Stoffe.

Die Sonde 1 weist ein Anschlußstück 2 auf, welches es erlaubt, die Sonde 1 in die Rohrleitung oder die Wand 5 eines Gefäßes druckfest einzusetzen. Das Anschlußstück 2 und die O-Ring-Anordnung 3 erlauben es, die Sonde 1 abdichtend in einem Zugangsrohr 4 an der Wand 5 zu befestigen. Das Zugangsrohr 4 weist das entsprechende Anschlußstück zum Anschlußstück 2 auf.

Durch diesen Aufbau wird die Möglichkeit gegeben, den Sondenkopf einer Dampfsterilisation zu unterziehen und im Sterilbetrieb zu nutzen.

Innerhalb der Sonde 1 sind eine Lichtquelle 6 und eine Meßanordnung 7 vorhanden. Im erfindungsgemäßen Beispiel handelt es sich bei der Lichtquelle 6 um eine Lumineszenzdiode und bei der Meßanordnung 7 um einen Fotoempfänger. Beide Geräteteile sind mit den elektrischen Leitungen 8 und 9 versehen. Die Lumineszenzdiode 6 wird über die Leitung 8 mit Strom versorgt. Der Fotoempfänger 7 überträgt einen Signalimpuls über die Leitung 9 zu einem Mittel zum Verstärken und Aufzeichnen des Signals.

Die Lumineszenzdiode 6 und der Fotoempfänger 7 sind außerhalb des Flüssigkeitsraums 10 angeordnet. Sie sind über die extrinsischen Lichtwellenleiter 12 und 13, welche zum Übertragen des Lichts 12 von der Lumineszenzdiode 6 und des nicht absorbierten Lichts zum Fotoempfänger 7 dienen, eingesetzt. Die Lichtwellenleiter können aus beliebigen für die Übertragung von Licht geeigneten Materialien hergestellt sein. Im erfindungsgemäßen Beispiel wird im infraroten Bereich gearbeitet. Es kommen daher vorzugsweise Lichtleiter aus transparentem Material, z. B. aus Silberhalogeniden und Chalcogeniden in Betracht. Diese Lichtwellenleiter sind thermisch belastbar und eignen sich somit für den Einsatz in dampfsterilisierbarer Umgebung.

An der Spitze des Kopfes der Sonde 1 befindet sich das ATR-Element 14. Dieses ist im erfindungsgemäßen Beispiel ein Saphirkristall.

Das ATR-Element 14 ist von dem Probenraum 10 über die gaspermeable Membran 11 getrennt. Die Membran 11 ist im erfindungsgemäßen Beispiel eine thermisch stabile Membran, die aus dampfsterilisierbarem Material gefertigt ist. Erfindungsgemäß wird hierfür Polytetrafluorethylen oder/und Teflon bevorzugt.

Das gelöste Gas diffundiert in die Membran 11 bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes. Da die Diffusion von Gasen in eine Membran partialdruckkontrolliert ist, bestimmt die Sonde 1 den Partialdruck. Damit mißt die Sonde einen biologisch bedeutsamen Parameter; denn die Versorgung der Mikroorganismen ist, wie alle Transportvorgänge aus den Zellen bzw. in die Zellen, partialdruck- und nicht konzentrationskontrolliert.

Die Lumineszenzdiode 6 emittiert schmalbandiges Licht, das selektiv durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird. Die Wellenlänge kann in bezug auf das zu untersuchende Gas sowohl im UV/VIS als auch im Infrarotbereich liegen. Für Kohlendioxid sind dies vorzugsweise 4,3 μm . Der emittierte Wellenlängenbereich kann beschränkt sein durch einen Wärmestrahler mit Interferenzfilter oder vorzugsweise durch eine schmalbandige Lumineszenzdiode. Der besondere Vorteil beim Einsatz der Lumineszenzdiode ist, daß die Strahlung moduliert werden kann, was die Detektion erhöht und Effekte wie Gleichstromdrift minimiert.

Die emittierte Strahlung wird über den Lichtwellenleiter 12 dem ATR-Element 14 zugeführt. Das vorhandene Gas schwächt spezifisch die emittierte Strahlung ab. Das abgeschwächte Licht wird zum Teil vom Lichtwellenleiter 13 aufgenommen und dem Fotoempfänger 7 zugeführt. Dieser mißt das abgeschwächte Licht und produziert ein elektrisches Signal proportional zum abgeschwächten Licht. Wenn moduliertes Licht eingesetzt wird, läßt sich das elektrische Signal ebenfalls modulieren.

Eine Vorrichtung gemäß der P 44 45 668.9 könnte aus der Anordnung nach Fig. 1 durch Entfernen des ATR-

Elementes 14 geschaffen werden. In diesem Falle bliebe eine mit Fluid gefüllte Kammer hinter der Membran 11 zurück, durch die das Meßlicht geleitet werden kann.

Fig. 2 zeigt die Spitze der Sonde 1 für den Fall, daß die Membran 11 bei der entsprechenden Wellenlänge Licht absorbiert. Das ATR-Element 14 wird nicht bündig mit dem Sondenkopf angeordnet (wie in Fig. 1), sondern etwas versenkt, damit ein Spalt 15 entsteht. Das in dem Probenraum 10 befindliche Gas diffundiert dann über die Membran 11 in den Spalt, bis Gleichgewicht herrscht und es ohne zusätzliche Absorption durch die Membran 11 bestimmt werden kann. Die gleiche Anordnung wird für den Fall gewählt, daß niedrige Partialdrücke vorliegen. In diesem Fall wird der Spalt mit einem Trägerfluid gefüllt, das ein hohes physikalisches Absorptionsvermögen für das Gas hat.

Diese Ausgestaltung kann auch gewählt werden, wenn das ATR-Element 14 aus einer entmantelten Faser besteht und mit Spalt gearbeitet wird.

Fig. 3 zeigt die Ausgestaltung der Sondenspitze für den Fall, daß eine Lichtleitfaser als ATR-Einheit eingesetzt und ohne Spalt betrieben wird. Die zu- und abführende Lichtleitfasern 12 und 13, sowie das ATR-Element 14 bestehen aus einer Faser. Das eigentliche ATR-Element 14 ist ein an diesem Stück entmantelte Lichtleitfaser. Auf dieser ist eine Membran 11 aufgebracht. Um die frei liegende Faser gegen mechanische Beanspruchungen durch das Medium zu schützen, wird ein Käfig 16 an der Sondenspitze befestigt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß vor allem im Fall der Kohlendioxidpartialdruckmessung durch Trennung des Meßraumes vom Probenraum nicht durch die Anwesenheit von trübenden und sich in ihrer Konzentration ändernden Partikeln Einflüsse entstehen. Des weiteren wird durch die Implementierung der Membran die Messung des Partialdrucks garantiert. Es ist zwar prinzipiell möglich, mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes Konzentration in Partialdrücke umzurechnen. Doch erfordert es die gleichzeitige Kenntnis von Temperatur und Druck sowie der Medieneigenschaften. Letzteres ist insbesondere bei der Anwendung von Fermentationsmedien schwierig. Weiterhin werden die Langzeitstabilität, Genauigkeit und der Meßbereich gegenüber pH-sensitiven Partialdrucksonden erhöht.

Ganz besonders vorteilhaft bei dem System gemäß der vorliegenden Erfindung ist die äußerst kurze Ansprechzeit sowie die Eignung für die Bestimmung hoher Partialdrucke. Zudem vereinfacht sich der Sondaufbau, da keine getrennten Lichtabstrahler und Lichtaufnehmer angeordnet werden müssen, bei denen Probleme mit der Justierung und bei der Sterilisierung auftreten können.

Die erfindungsgemäße Sonde ist sowohl in der Getränkeindustrie als auch in der Biotechnologie besonders gut einsetzbar. Für den Einsatz in der Lebensmitteltechnologie lassen sich Sonden für Meßbereiche von bis zu 10 bar erstellen.

Beim Einsatz für die Kohlendioxidpartialdruckmessung im Bereich der Fermentationstechnik ist von Vorteil, daß eine Vorkalibrierung möglich ist. Denn aufgrund des inhibierenden Einflusses von Kohlendioxid auf die meisten Organismen kann eine Nachkalibrierung nicht mehr vorgenommen werden. Vorteilhaft in diesem Anwendungsbereich ist darüber hinaus, daß die Sonde während der Sterilisation thermischen Belastungen standhält und Temperaturen von 150°C ohne weiteres zu widerstehen vermag. Schließlich ist von Vorteil,

daß im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren mit Absorptionsmessung eine Störung durch Stoffe, die ebenfalls im infraroten Bereich absorbieren, ausgeschlossen ist.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Messung des Partialdrucks von in Flüssigkeiten gelösten Gasen nach P 44 45 668.9, enthaltend
 - a) einen Meßort (15), der teilweise mittels einer gaspermeablen Membrane (11), die für das zu bestimmende Gas permeabel ist, abgetrennt ist,
 - b) eine Lichtemissionsquelle (6) zur Erzeugung eines mit der Flüssigkeit im Meßort (15) wechselwirkenden Lichtstrahls mit einer Wellenlänge, die durch das zu bestimmende Gas absorbiert wird, und
 - c) eine Meßanordnung (7) zur Bestimmung des den Meßort (15) verlassenden Lichtes, dadurch gekennzeichnet, daß
 - d) der Meßort (15) in Kontakt zur Grenzfläche eines lichtleitenden Elementes (14) steht, und
 - e) das Licht derart durch dieses Element (14) geführt wird, daß es an der Grenzfläche zur abgeschwächten Totalreflexion kommt.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßort (15), die Lichtemissionsquelle (6), und die Meßanordnung (7) in einer stabförmigen Sonde (1) angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sonde (1) sterilisierbar ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sonde (1) mittels Dampf sterilisierbar ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus Polytetrafluoräthylen besteht.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine gaselektive Löslichkeitsmembran ist, innerhalb derer und über die sich ein Gleichgewicht zwischen Probenraum (10) und Meßort (15) einstellt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßort (15) mit einem chemisch und biologisch inerten Fluid zur Absorption des zu bestimmenden Gases gefüllt ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluid eine Flüssigkeit oder ein Gas ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in ihr ein Lichtwellenleiter (12) zur Leitung des Lichtstrahls von der Lichtemissionsquelle (6) zum lichtleitenden Element (14) und von dort zur Meßanordnung (7) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtemissionsquelle (6) eine Lumineszenzdiode ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßanordnung (7) eine Fotodiode, ein Fotowiderstand oder ein Bleiselenidfotodetektor ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßanordnung (7) mit einer Schaltungsanordnung zur Auswertung, Speicherung und Anzeige der Signale verbunden ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 12, dadurch

gekennzeichnet, daß sie druckfest ausgestaltet ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß für den Betrieb unter Drücken bis zu 200 bar, vorzugsweise bis zu 20 bar ausgelegt ist.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das lichtleitende Element (14), an dessen Grenzfläche zum Meßort (15) die abgeschwächte Totalreflexion stattfindet, aus Saphir besteht.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßort ganz oder teilweise innerhalb der Membran (11) liegt.

17. Verfahren zur Messung des Partialdruckes von in Flüssigkeiten gelösten Gasen mit einer Vorrichtung gem. einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß

a) deren Membran (11) in die in dem Probenraum (10) vorhandene Flüssigkeit eingetaucht wird,

b) das in der Flüssigkeit vorhandene, zu bestimmende Gas über die Membran (11) in den Meßort (15) diffundiert,

c) ein Lichtstrahl mit einer Wellenlänge, die von dem zu bestimmenden Gas absorbiert wird, so durch ein lichtleitendes Element (14) geleitet wird, daß es an der Grenzfläche zwischen diesem Element (14) und dem Meßort (15) zu abgeschwächter Totalreflexion kommt, und

d) das nicht absorbierte Licht der Meßanordnung (7) zugeleitet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung mittels Infrarotstrahlung durchgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtstrahl mehrfach so an die Grenzfläche zwischen lichtleitendem Element (14) und Meßort (15) herangeführt wird, daß es dort zu abgeschwächter Totalreflexion kommt.

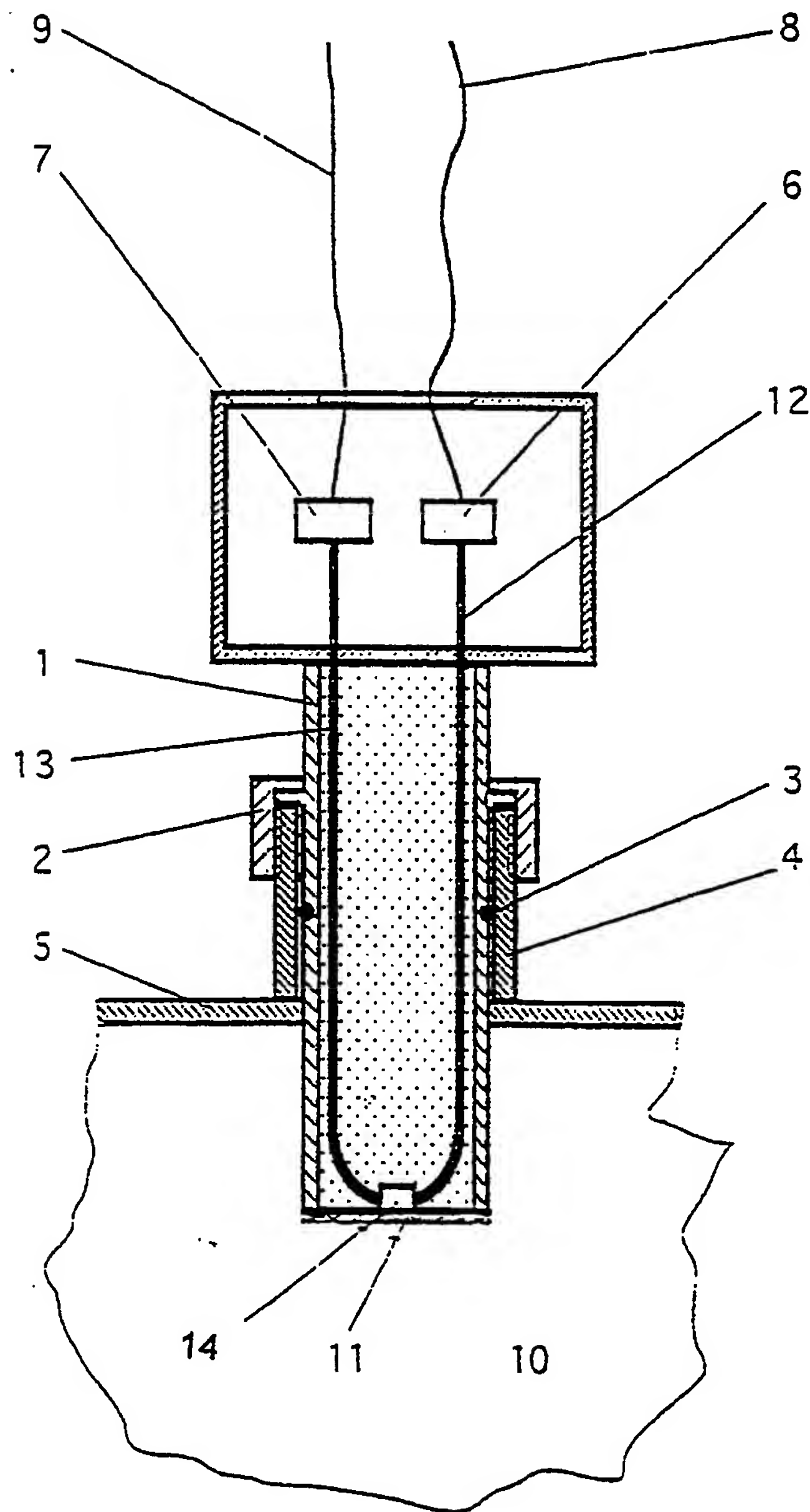
20. Verwendung der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, zur Bestimmung des Partialdruckes von Sauerstoff oder Kohlendioxid.

21. Verwendung der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, zur Messung, Steuerung und Regelung von Fermentationsprozessen, Getränkeherstellungsverfahren und Abwasserreinigungsanlagen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Figur 1

